

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200087

(P2001-200087A)

(43) 公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 J 9/12	C E T	C 0 8 J 9/12	C E T 4 F 0 7 4
9/04	1 0 8	9/04	1 0 8 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/20		C 0 8 K 3/20	
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	
91/06		91/06	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-7085(P2000-7085)

(22) 出願日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 林 隆博

大阪府豊能郡豊能町新光風台2-28-12

(72) 発明者 田中 研吉

大阪府池田市石橋2-4-10-201

(72) 発明者 伊藤 敏也

北海道恵庭市柏木町373-5

(72) 発明者 田谷内 貴大

北海道札幌市清田区清田4条3-7-13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性合成樹脂押出発泡体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境に優しい水を発泡剤として最も有効に使用し、環境に影響のある発泡剤の量を減らす。また、大小気泡の存在する発泡体における小気泡の発生比率を向上する事を可能とし、断熱性能に優れた熱可塑性合成樹脂押出発泡体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部に対し、ベントナイト0.2~10重量部含有させ、かつ、発泡剤に水を使用する事により、発泡体密度が15~50kg/m<sup>3</sup>であり、発泡体を構成する気泡の平均気泡径が0.7mm以下、あるいは発泡体の気泡が主として気泡径0.25mm以下の小気泡と気泡径0.3~1mmの大気泡より構成される優れた気泡構造を有する熱可塑性合成樹脂押出発泡体及びその製造方法を得る。

(2) 001-200087 (P2001-20) 8

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性合成樹脂100重量部に対し、ベントナイトを0.2～10重量部含有させる事を特徴とする熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項2】 発泡剤としての水の使用量が0.2～4重量部である請求項第1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項3】 熱可塑性合成樹脂押出発泡体の密度が15～50kg/m<sup>3</sup>である請求項第1項または第2項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項4】 熱可塑性合成樹脂押出発泡体を構成する気泡の平均気泡径が0.7mm以下である請求項第1項～第3項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項5】 熱可塑性合成樹脂押出発泡体を形成する気泡が、主として気泡径0.25mm以下の気泡と気泡径0.3～1mmの気泡より構成され、これらの気泡がセル膜を介して海島状に分散し、気泡径0.25mm以下の気泡が発泡体断面積あたり10～90%の占有面積比を有する事を特徴とする請求項第1項～第3項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項6】 熱可塑性合成樹脂がポリスチレン系樹脂である請求項第1項～第5項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項7】 熱可塑性合成樹脂押出発泡体が厚さ10～150mmを有する板状物である請求項第1項～第6項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項8】 粘度調整剤として流動パラフィンを用いた事を特徴とする請求項第1項～第7項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体。

【請求項9】 加熱熔融した熱可塑性合成樹脂中に、発泡剤を圧入し、押出発泡する発泡体の製造方法であって、熱可塑性合成樹脂100重量部に対し、ベントナイトを0.2～10重量部含有し、かつ、発泡剤に水を用いる事を特徴とする請求項第1項～第8項のいずれか1項記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性合成樹脂押出発泡体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、高い断熱性能と適正な強度物性を有し、特に断熱材として有用な板状の熱可塑性合成樹脂押出発泡体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂押出発泡体は優れた断熱性能を有していることから、建築材料として住宅等の断熱材に使用される事で省エネルギーに貢献する為、地球温暖化防止対策の有力な製品の一つとして期待されている。

【0003】 この合成樹脂押出発泡体については、蒸発

型発泡剤を用いる製造方法が主流となっている。ここで用いられる蒸発型発泡剤は、単に発泡エネルギーになるだけではなく、押出系内では可塑化機能を呈し、また発泡工程では気泡サイズの調整、気泡の成長速度のコントロール機能を呈し、さらに製造された発泡体の気泡内に含まれることによってその発泡体の性能、特に断熱性を支配する熱伝導率に大きな影響を及ぼす。従って、押出発泡技術の開発の際にはかかる蒸発型発泡剤の選択が常に主な研究課題となっていた。

【0004】 従来、合成樹脂押出発泡体に用いられている発泡剤は、発泡後の発泡体の性能を支配する難透過性発泡剤と、押出機内での可塑化、発泡エネルギーや気泡の成長速度コントロールなどに影響を与える易透過性発泡剤との組み合わせが多く用いられる。その代表的なものとして、難透過性発泡剤の群では、塩素弗素化炭化水素(HCFC)の例として1-ジフルオロ-1-クロロエタン(以下HCFC142bと略す)等、弗素化炭化水素(HFC)の例として1,1,1,2-テトラフルオロエタン(以下HFC134aと略す)等、炭化水素の例としてアロパン、ブタン等があげられる。また易透過性発泡剤の群には、例えばハロゲン化炭化水素の例である塩化メチルあるいは塩化エチル等があげられる。

【0005】 しかしながら、近年、オゾン層、地球温暖化、化学物質による大気や水質への影響等、環境問題がクローズアップされてきており、少しでも環境に優しい発泡剤を使用する事が望まれている。特にフロン、ハロゲン化炭化水素、可能であれば飽和炭化水素等の発泡剤を使用せず、または出来るだけ使用量を減らし、水や無機ガス等のクリーンな発泡剤で高断熱性能を持つ合成樹脂押出発泡体の開発が可能であれば、社会的要請に答えるものとなる。

【0006】 これまで、最もクリーンな発泡剤の代表例として考えられる水を発泡剤として利用する事は古くから検討されている。例えば、水を押出機に圧入する方法は、特開昭58-176226号公報に開示されている如く、既に試みられているが、合成樹脂への水の分散が困難な事が原因して、ことごとく実現不可能(工業化不可能)な状態に終始している。

【0007】 また、合成樹脂中に水を均一に分散させ、発泡体の気泡構造を改良し、断熱性能を向上しようとする方法が、特開平3-109445号、特開平3-27304号、特開平4-80240号公報に開示されている。

【0008】 前記方法では、難透過性発泡剤の一例として、フロンであるHCFC142bが、易透過性発泡剤の一例として塩化メチルが用いられている。主として気泡径が0.25mm以下の気泡と、気泡径が0.4～1mmの気泡とからなり、その気泡構造をうるために、表面に水酸基を多数有する無機粉末や吸水性高分子物質とともに水が用いられている。

(3) 001-200087 (P2001-20掲8)

【0009】しかしながら、水は合成樹脂への相溶性がない為、かかる方法を採用した場合であっても、添加量に制限があり、添加量が多すぎると水が合成樹脂中に均一分散されにくくなり、発泡体に気孔が発生する等の現象が生じる可能性があった。水の使用により単なるセル構造の改良に留まらず、水を発泡剤の一部として更に有効に利用することが望まれていた。

【0010】一方、WO99/54390には、吸水媒体として、ケイ酸マグネシウムを代表例としたケイ酸塩粉末が開示されている。ここでは、限定されたガス種、ガス比での使用下において、2種の気泡（大小セル）が共存する気泡（セル）構造を得る場合に、水の使用と併せて使用する内容が記載されている。この国際公開公報に示されているのは、前記のごとく、限定されたガス種、ガス比の制約条件下での内容であり、幅広い条件での技術の完成には到っていない。更に、該公報に例示されているケイ酸マグネシウムを多量に添加すると、独立気泡の維持が困難になる傾向がある。また極端なセルの微細化による発泡成形不良が生じ易い等の不都合が発生する傾向もある。このことから、ケイ酸マグネシウムの使用量を制約せざるを得ない事に加え、水の添加量も押出系内の分散性の点から制約がある等の課題があり、その改良が望まれていた。

【0011】また、特表平8-502786号では、発泡剤の一部に水を使用し、スチレン系樹脂押出発泡体を作る方法において、低分子ポリマー、オリゴマー、親水性ポリマー等を混和する手段にて、スチレン樹脂材料が水溶性を有する方法が開示されている。しかし、実質的には、発泡剤の一部として制限された量の水を使用しているに過ぎず、通常用いられて来た蒸発型発泡剤の削減及び断熱性能に優れた合成樹脂押出発泡体を提案するには到っていない。

【0012】このように、環境に影響をおよぼす発泡剤の使用を減らし、環境にやさしく、安価である水を使用し、断熱性の優れた発泡体を作るための解決策の提案が待たれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術に鑑みてなされたものであり、オゾン層破壊、地球温暖化等環境に影響のある、例えばHCFC142bあるいは塩化メチルなどの発泡剤の使用量を減らし、あるいは使用せずに、環境にやさしい水を発泡剤として用い、断熱性能のすぐれた発泡体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、(1)相溶性のない水を如何に熱可塑性合成樹脂に均一、分散させ、発泡剤として利用させるべく、鋭意研究を重ねた。その中で、特徴的な結晶構造を保有し、水の保持に有効な含水ケイ酸塩鉱物に着目した。更に、その中でも、多量に添加しても、独立気泡が確保でき、極端なセル微細

化による成形不良が生じない適度な造核作用を有する特徴をもち、加えて、水の添加量も増量できる含水ケイ酸塩鉱物、即ち、ベントナイトを見出した。ベントナイトを熱可塑性合成樹脂に配合したところ、熔融熱可塑性合成樹脂中に均一に分散保持出来る水の量が増加でき、発泡倍率が向上する事、および使用出来る水が増量できる事により、水以外の発泡剤の添加量を減量しても、高い発泡倍率が維持できる事、(2)さらに、主として気泡径0.25mm以下の気泡（以下、小気泡と呼ぶことがある）と気泡径0.3~1mmの気泡（以下、大気泡と呼ぶことがある）とをセル膜を介して海島状に分散されてなる気泡構造の発泡体を得る際、適切な数量以上を発生させるのに困難を伴う事の多い気泡径0.25mm以下の小気泡の発生を容易にし、発泡体断面積あたりの小気泡の占有面積比率の増大を可能とし、得られた発泡体の断熱性能をより一層向上させ得る事、および、前記大小気泡が共存する発泡体を安定して得る為の製造条件幅を大きく拡大できる事を見出し、本発明に到った。

【0015】即ち、本発明は

(1)熱可塑性合成樹脂100重量部に対し、ベントナイトを0.2~10重量部含有させる事を特徴とする熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(2)発泡剤としての水の使用量が0.2~4重量部である前記(1)記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(3)熱可塑性合成樹脂押出発泡体の密度が15~50kg/m<sup>3</sup>である前記(1)または(2)記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(4)熱可塑性合成樹脂押出発泡体を構成する気泡の平均気泡径が0.7mm以下である前記(1)~(3)いずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(5)熱可塑性合成樹脂押出発泡体を形成する気泡が、主として気泡径0.25mm以下の気泡と気泡径0.3~1mmの気泡より構成され、これらの気泡がセル膜を介して海島状に分散し、気泡径0.25mm以下の気泡が発泡体断面積あたり10~90%の占有面積比を有する事を特徴とする前記(1)~(3)いずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(6)熱可塑性合成樹脂がポリスチレン系樹脂である前記(1)~(5)のいずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(7)発泡体が厚さ10~150mmを有する板状物である前記(1)~(6)のいずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(8)粘度調整剤として流動パラフィン0.05~3重量部用いた事を特徴とする前記(1)~(7)のいずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体

(9)加熱熔融した熱可塑性合成樹脂中に、発泡剤を圧入し、押出発泡する発泡体の製造方法であって、熱可塑性合成樹脂100重量部に対し、ベントナイトを0.2~10重量部含有し、かつ、発泡剤に水を用いる事を特

(4) 001-200087 (P2001-20) 蛭石

徴とする前記(1)～(8)のいずれか記載の熱可塑性合成樹脂押出発泡体の製造方法に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明でいうベントナイトとは、主成分がモンモリロナイトであり、石英、 $\alpha$ -クリストバライト、オパール、長石、雲母等の随伴鉱物を含んだ塩基性粘土鉱物である。化学成分から言えば、ベントナイトは酸化珪素が主成分であり、次いで多い化学成分が酸化アルミニウムである。ここに、モンモリロナイトとは、約1 nmの薄いケイ酸塩層からなり、その板状結晶粒子の層表面はマイナスに帯電し、層間にはナトリウムやカルシウムのような交換性陽イオンを介在して電荷的に中性を保っており、水が接触すると層間の交換性陽イオンに水分子が水和し、層間が膨潤する粘土鉱物であるとされている。(ちなみに、前記公知公報に記載のケイ酸マグネシウムとは、酸化珪素を主成分とし、次いで多い化学成分が酸化マグネシウムであるものを言う。)本発明に用いられるベントナイトの代表例は、天然ベントナイト、精製ベントナイトがあげられる。また、有機ベントナイト、アニオン系ポリマー変性モンモリロナイト、シラン処理モンモリロナイト、高極性有機溶剤複合モンモリロナイト等のモンモリロナイト変性処理生成物もその範疇に含まれる。

【0017】ベントナイトは、例えば、豊順鉱業(株)よりベントナイト穂高、ベンゲルなどとして入手しうる。かかるベントナイトは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0018】ここで使用するベントナイトは、熱可塑性合成樹脂への相溶性のない水を吸水しゲルを形成させ、ゲルの状態で熱可塑性合成樹脂中に均一に分散させる事が出来ると考えられる事から使用する。ベントナイトの配合量は、合成樹脂100重量部に対して0.2～10重量部、なかんづく1～5重量部となるように調整することが好ましい。かかる配合量が0.2重量部未満では水の圧入量に対してベントナイトの水の吸着量が不足し、押出機内で水の不分散による気孔が発生し成形体不良になる傾向がある。また10重量部をこえる場合には、合成樹脂中に存在する無機物粉体の量が過剰になる為、合成樹脂中への均一分散が困難になり、気泡むらが発生する傾向にある。更には、独立気泡を保持する事が困難となる傾向にある。従って、発泡体の断熱性能の悪化とバラツキを生じ易くなる。水/ベントナイトの混合比率は重量比で0.02～20好ましくは0.25～2の範囲が理想的である。

【0019】本発明の熱可塑性合成樹脂押出発泡体は熱可塑性合成樹脂100重量部に対してベントナイト0.2～10重量部添加し、加熱熔融混練後、水0.2～4重量部、または水0.2～4重量部と水以外の発泡剤とを圧入し、ついで低圧域に押出発泡して得られる。

【0020】水と水以外の発泡剤の組み合わせにおい

て、水以外の発泡剤に対する水の比率が少ない場合、水と水以外の発泡剤が共沸混合物をつくらない場合、及び造核剤量が少量の場合には、主として気泡径0.25 mm以下の小気泡と気泡径0.3～1 mmの大気泡とをセル膜を介して海島状に分散されてなる特徴的な気泡構造を有する発泡体を得られる。

【0021】このような大小気泡構造を有する発泡体は、断熱性能と機械的強度に優れている。この大小気泡構造を有する発泡体の断熱性能が優れているのは、従来の均一な気泡構造を有する発泡体では均一な気泡構造を通して移動する熱流が、本発泡体においては、気泡径0.3～1 mmの大気泡の周囲に存在する微細な気泡径0.25 mm以下の小気泡によって分断されるためであると推定される。また曲げ強度および曲げ撓みに関しても、セル膜にかかる応力が、例えば海島状に存在する気泡径0.25 mm以下の微細気泡によって分散されるため、好適な曲げ特性が発現されるものと推定される。

【0022】本発明で大小気泡からなる気泡構造を有する発泡体を目的とする場合、気泡径0.25 mm以下の小気泡が発泡体断面積あたり10～90%の占有面積比を有するようにする。この小気泡の占有面積比は、発泡体断面積あたり20～90%が好ましく、30～90%がより好ましく、40～90%が最も好ましい。前記したように小気泡占有面積比が大きいと断熱性能が向上するので好ましい。

【0023】本発明においては、要求性能によって、従来の均一な気泡構造を有する発泡体、または大小気泡構造を有する発泡体のどちらでも、つくり分けが行える。

【0024】また本発明に用いられる吸水媒体として、前記記載のベントナイトに、補助的效果を与える物質として吸水性高分子化合物、または表面に水酸基を多数有する無機粉末を混合してもよい。吸水性高分子化合物としては、例えば、(株)日本触媒よりアクアリックCAなどのポリアクリル酸塩基樹脂として入手しうる。吸水性高分子化合物は、ベントナイトと同様の機能で作用する。吸水性高分子化合物の配合量は、合成樹脂100重量部に対して0.2～10重量部なかんづく0.2～2重量部となるように調整することが好ましい。かかる配合量が前記範囲未満では水の圧入量に対して、吸水性高分子化合物の水の吸着量が不足し、押出機内で水の不分散による気孔が発生し成形体不良になる。また前記範囲をこえる場合には、押出機内で吸水性高分子化合物の不分散が発生し、気泡むらができ、発泡体の断熱性能の悪化とバラツキを生ずる。吸水性高分子化合物は水を吸水したときのゲルの粘度がベントナイトと比較し非常に高いため、押出機内でこのゲルの不分散が発生しやすいためベントナイトと併用することが好ましい。

【0025】前記表面に水酸基を多数有する無機粉末の代表例としては、たとえば日本アエロジル(株)のAEROSIL(平均粒径 $12 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ )などの表面に

(5) 001-200087 (P2001-20掲8)

シラノール基を有する無水シリカなどがあげられる。表面に多数水酸基を有する無機粉末の配合量は、合成樹脂100重量部に対して0.05~2重量部、なかんづく0.1~0.5重量部となるように調整されることが好ましい。かかる配合量が前記範囲未満である場合には、生成する微細気泡の数が減少する傾向があり、また前記範囲をこえる場合にも、微細気泡が生成しにくくなる傾向がある。

【0026】本発明に用いられる水としては、特に限定はなく、たとえば純水などを用いることができる。

【0027】本発明に水とともに用いられる水以外の発泡剤としては、一般に押出発泡成形する際に用いられている蒸発型発泡剤が使用される。かかる発泡剤の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールに例示されるアルコール、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの無機ガス、炭素数3~6の飽和炭化水素、塩化メチル、塩化エチル等のハロゲン化炭化水素、1-ジフルオロ-1-クロロエタン(HCFC142b)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC236ea)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC245fa)等のフロン類、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類があげられ、これらの発泡剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0028】水または水と水以外の発泡剤の使用量が少ない場合には、得られる合成樹脂発泡体の発泡倍率が低下するだけでなく、押出後の発泡体の収縮が増大する傾向があるので、合成樹脂100gに対して0.05mol以上なかんづく0.15mol以上(ここでいうmolは水の使用mol数と水以外の発泡剤のmol数を加算したものである)となるように調整することが好ましく、また多すぎる場合には発泡体の寸法安定性が低下する傾向にあるので、熱可塑性合成樹脂100gに対して0.6mol以下なかんづく0.3mol以下となることが好ましい。

【0029】なお、水または水と水以外の発泡剤は、加熱溶融後に同時に圧入等の手段により添加してもよく、また別々に圧入または添加してもよく、本発明はかかる圧入または添加の方法によって限定されるものではない。

【0030】前記水または水と水以外の発泡剤を加熱溶融混練物に圧入する場合の圧力は、特に限定がなく、押出機の内圧よりも大きな圧力で圧入することができればよい。

【0031】前記熱可塑性合成樹脂および添加剤を所定量調整し、加熱溶融混練後、水または水と水以外の発泡剤を圧入または添加して押出発泡することにより、本発明の発泡体を得られる。

【0032】前記熱可塑性合成樹脂および添加剤を加熱溶融混練する際の加熱温度、溶融混練時間および溶融混練手段については特に限定がなく、加熱温度は、熱可塑性合成樹脂が溶融する温度以上、通常130~250℃であればよく、溶融混練時間は、単位時間あたりの押出量、溶融混練手段などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、熱可塑性合成樹脂および添加剤が均一に分散されるのに要する時間がえらばれ、また溶融混練手段としては、例えば、スクリュータタイプの押出機などがあげられるが、通常の押出発泡に用いられているものであれば特に限定はない。

【0033】水以外の発泡剤として、塩化メチル及びHCFC142b等、通常の有機系蒸発型発泡剤の使用比率が少ない場合は、押出機内でこれら発泡剤による熱可塑性合成樹脂の可塑化効果が減少し、熱可塑性合成樹脂の溶融粘度が上昇し、水とベントナイトの均一分散がしにくくなる傾向がある。また、押出機負荷の上昇による機器異常、発泡装置での熱可塑性合成樹脂の流れ分布異常が生ずることが起きうるため、これを補う対策として例えば流動パラフィンなどの可塑剤等の粘度調整剤を添加することが好ましい。

【0034】流動パラフィンはモービル石油(株)のホワイトレックスなどとして入手しうる。かかる粘度調整剤の配合量は、合成樹脂100重量部に対して0.05~3重量部に調整することが好ましい。かかる配合量が前記範囲を超える場合、発泡体の温度に対する寸法変化が激しくなる、また、耐熱温度が低くなる現象が発生する。

【0035】本発明に用いられる熱可塑性合成樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などの熱可塑性樹脂があげられ、これらのなかでは押出発泡法によって好適に作製しうることに、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などが好ましく、特に断熱性にすぐれ、かつ剛性に富むという長所を有するが、さらに携みなどの改良が望まれているポリスチレン系樹脂を好適に使用しうる。かかるポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレンをはじめ、スチレンと $\alpha$ -メチルスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸やメタクリル酸エステルなどを共重合したものやポリスチレンにスチレン・ブタジエンゴム(SBR)などを適宜添加して改質したものなどがあげられる。

【0036】なお本発明においては、熱可塑性合成樹脂に、必要により、造核剤を配合してもよい。造核剤としては、公知の押出発泡の際に使用されている造核剤があ

(6) 001-200087 (P2001-20) 蛭8

げられる。かかる造核剤の代表例としては、たとえばタルク粉、炭酸カルシウム粉などがあげられ、これらの造核剤は、単独または2種以上を混合して用いることができる。かかる造核剤の粒子径は、通常3~100 $\mu$ m、なかんづく5~20 $\mu$ mとなるように調整されることが好ましい。造核剤は主として得られる発泡体の気泡径0.3~1mmの気泡を調整するために使用されるものであり、かかる造核剤の配合量は、熱可塑性合成樹脂100重量部に対して0.05~5重量部、なかんづく0.1~2.5重量部となるように調整することが好ましい。

【0037】かかる配合量が前記範囲未満である場合には、該造核剤を配合することによる効果を充分に発現されず、セルサイズが肥大化するようになる傾向があり、また前記範囲をこえる場合には、セルサイズが微小になるものの目的とする密度の実現が困難になる。

【0038】また、本発明においては、前記ベントナイト、吸水性高分子化合物、造核剤、表面に水酸基を多数有する無機粉末のほかにも、たとえばヘキサシクロプロモデカンなどの難燃剤、高分子型ヒンダードフェノール化合物などの抗酸化剤、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウムなどの滑剤、着色剤などの一般に用いられている他の添加剤を適宜配合量を調整して配合することができる。

【0039】また、発泡成形方法については、スリットダイより圧力開放して得られた発泡体をスリットダイと密着または接して設置した成形金型及び成形ロール等を用いて、断面の大きい板状発泡体を成形する一般的な方法を用いる事ができる。なお、均一気泡構造を有する発泡体の気泡径は特に限定はないが、好ましい断熱性、機械的強度、加工性を付与するために、気泡径0.7mm以下なかんづく0.3mm以下に調整する事が好ましい。

【0040】本発明の発泡体の厚さは特に限定はない。特に、好ましい断熱性、曲げ強度および曲げ撓みを付与せしめるためには、シートのような薄いものよりも通常の板状物のように厚みのあるものが好ましく、通常10~150mm、好ましくは20~100mmである。また、本発明の発泡体の密度については、軽量でかつ優れた断熱性および曲げ強度を付与せしめるためには15~50kg/m<sup>3</sup>であることが好ましく、25~40kg/m<sup>3</sup>が更に好ましい。

【0041】

【実施例】次に本発明の熱可塑性合成樹脂押出发泡体およびその製法を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。得られた発泡体の物性として、発泡体密度、発泡体外観、発泡体熱伝導率、小気泡占有面積比を下記の方法にしたがって調べた。

(1) 発泡体密度

次式により求めた。

【0042】発泡体密度=発泡体重量/発泡体体積

(2) 発泡体外観

発泡体を目視観察し、表皮が平滑であり、ボイドなどの巨大気泡及び気泡むらが無い場合を○、表皮が平滑でなく、ボイドなどの巨大気泡及び気泡むらがある場合を×と評価した。

(3) 発泡体熱伝導率

JIS A 9511に準じて測定した。

(4) 小気泡占有面積比

気泡径0.25mm以下の気泡の発泡体の断面あたり占有面積比を以下のようにして求めた。ここで、気泡径0.25mm以下の気泡とは、円相当直径が0.25mm以下の気泡とする。

a) 走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製、品番:S-450)にて30倍に拡大して発泡体の縦断面を写真撮影する。

b) 撮影した写真の上にOHPシートを置き、その上に厚さ方向の径が7.5mmよりも大きい気泡(実寸法が0.25mmよりも大きい気泡に相当する)に対応する部分を黒インキで塗りつぶして写しとる(一次処理)。

c) 画像処理装置((株)ピアス製、品番:PIAS-II)に一次処理画像を取り込み、濃色部分と淡色部分を、即ち黒インキで塗られた部分か否かを識別する。

d) 濃色部分のうち、直径7.5mm以下の円の面積に相当する部分、即ち、厚さ方向の径は長い、面積的には直径7.5mm以下の円の面積にしかない部分を淡色化して、濃色部分の補正を行う。

e) 画像解析計算機能中の「FRACTAREA(面積率)」を用い、画像全体に占める気泡径7.5mm以下(濃淡で分割した淡色部分)の面積比を次式により求める。

【0043】小気泡占有面積比(%)=(1-濃色部分の面積/画像全体の面積)×100

(実施例1)ポリスチレン樹脂(鐘淵化学工業(株)

製、商品名:カネライトPS、メルトインデックス(MI):3)100重量部に対して、ベントナイト(豊順鉱業(株)製、ベンゲル15)を2重量部、水酸基を多数有する無機粉末として無水シリカ(日本アエロジル(株)製、AEROSIL)0.1重量部、造核剤としてタルク0.3重量部、難燃剤としてヘキサブロモシクロデカン3重量部、滑剤としてステアリン酸バリウム0.3重量部を加え、押出機中で200℃に加熱して混練する。混練しながら水を0.5重量部と水以外の発泡剤として蒸発型発泡剤である塩化メチル4重量部、プロパン3重量部を圧入し、混練した後、約120℃に冷却し、目開きの間隔が2mmのスリットと流路面がフッ素樹脂でコーティングされた成形金型を介して押出发泡し、厚さ90~100mmの板状のポリスチレン系樹脂発泡体を得た。その結果を表1に示す。下記、比較例1と比

(7) 001-200087 (P2001-20) 蛭石

較し、労働環境上削減が望まれる塩化メチルを減量しても、発泡体密度  $30 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(実施例2) 水の圧入量を1.5重量部とし、蒸発型発泡剤の圧入量を、塩化メチル1.5重量部、プロパン3重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。塩化メチルをさらに減量しても、発泡体密度  $30 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(比較例1) ベントナイトを添加せず、水の圧入も行わず、蒸発型発泡剤である、塩化メチル5.5重量部、プロパン3重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。発泡体密度  $30 \text{ kg/m}^3$ 、外観良好な発泡体を得られた。ただし、塩化メチル使用量は多い。

(比較例2) ベントナイトを0.1重量部添加し、水を0.5重量部と蒸発型発泡剤である、塩化メチル4重量部、プロパン3重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。水の分散不良によるものと考えられる外観不良な発泡体しか得られなかった。

(比較例3) ベントナイトを過剰量の1.2重量部添加し、水を4.5重量部と蒸発型発泡剤である、塩化メチル1.5重量部、プロパン3重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。ベントナイトが過剰であることから、合成樹脂中での分散が良好でなく、気泡むら等が生じ、また水の分散も好ましくないため、外観不良な発泡体しか得られなかった。

(実施例3) ベントナイト1.5重量部添加、水の圧入量を0.5重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル2.7重量部、HCFC142b1.1重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。下記、比較例4と比較し、塩化メチルを減量しても、発泡体密度  $29 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(実施例4) ベントナイト1.5重量部添加、水の圧入量を1.5重量部とし、蒸発型発泡剤である、HCFC142b1.1重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。塩化メチルを使用せずとも、発泡体密度  $29 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(実施例5) ベントナイト1.5重量部添加、水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、HCFC142b8重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。下記、比較例4と比較し、塩化メチルを使用せず、またオゾン破壊係数が比較的高いHCFC142bを減量して

も、発泡体密度  $29 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(実施例6) ベントナイト0.5重量部添加、水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、HCFC142b8重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。下記、比較例4と比較し、塩化メチルを使用せず、またオゾン破壊係数が比較的高いHCFC142bを減量しても、発泡体密度  $29 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(実施例7) ベントナイト8重量部添加、水の圧入量を3.5重量部とし、蒸発型発泡剤である、HCFC142b8重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。下記、比較例4と比較し、塩化メチルを使用せず、またオゾン破壊係数が比較的高いHCFC142bを減量しても、発泡体密度  $31 \text{ kg/m}^3$  の高発泡倍率を維持しつつ、外観良好な発泡体を得られた。

(比較例4) ベントナイトを添加せず、水の圧入も行わず、蒸発型発泡剤である、塩化メチル4重量部、HCFC142b1.1重量部を圧入し、その他の条件は実施例1と同様にして発泡体を得た。その結果を表1に併せて示す。発泡体密度  $29 \text{ kg/m}^3$ 、外観良好な発泡体を得られた。ただし、塩化メチル、HCFC142bの使用量は多い。

【0044】

【表1】

(8) 001-200087 (P2001-20 蛸18

処方および評価項目		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
水	(重量部)	0.5	1.5	0.5	1.5	2	2	3.5		0.5	4.5				
	(重量部)			11	11	8	8	8				11			
HCFC142b	(重量部)	4	1.5	2.7					5.5	4	1.5	4			
塩化メチル	(重量部)	3	3						3	3	3				
フロパン	(重量部)	0.175	0.181	0.191	0.193	0.191	0.191	0.274	0.177	0.175	0.348	0.189			
全発泡剤量のmol数合計	(mol/樹脂100g)	16	46	15	43	58	58	71		16	72				
水のmol%	(%)	84	54	85	57	42	42	29	100	84	28	100			
水以外の発泡剤mol%	(%)	2	2	1.5	1.5	1.5	0.5	8		0.1	12				
ベントナイト	(重量部)	30	30	29	29	29	29	31	30	32	42	29			
発泡体密度	(kg/m3)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○			
発泡体外観															

下記の実施例8～13は、気泡構造が大小気泡からなる発泡体に関する実施例であり、比較例5～9は、その比較例である。

(実施例8) ポリスチレン樹脂(エー・アンド・エム スチレン(株)製、商品名: スタイロンG9401、メルトインデックス(MI): 2.0) 100重量部に対して、ベントナイト(豊順鉍業(株)製、ベントナイト

穂高)を1重量部、造核剤としてタルク0.1重量部、難燃剤としてヘキサブロモシクロドデカン3重量部、滑剤としてステアリン酸バリウム0.3重量部を加え、押出機中で200℃に加熱して混練しながら、水を0.5重量部と水以外の発泡剤として、蒸発型発泡剤であるジメチルエーテル4重量部、イソブタン4重量部を圧入し、混練した後、約120℃に冷却し、目開きの間隔が2mmのスリットと流路面がフッ素樹脂でコーティングされた成形金型を介して押出発泡し、厚さ40～50mmの板状のスチレン系樹脂発泡体を得た。その結果を表2に示す。発泡体密度31kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比33%、発泡体熱伝導率0.028W/mKの外観良好な発泡体が得られた。下記、比較例5と比較し、小気泡占有面積比が増加し、発泡体熱伝導率が改善されている。

(実施例9) 水の圧入量を1重量部に変更した以外は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度31kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比51%、発泡体熱伝導率0.027W/mKの外観良好な発泡体が得られた。下記、比較例6と比較し、小気泡占有面積比が増加し、発泡体熱伝導率が改善されている。

(実施例10) 水の圧入量を2重量部に変更した以外は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度31kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比54%、発泡体熱伝導率0.027W/mKの外観良好な発泡体が得られた。

(実施例11) 水の圧入量を1重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度30kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比47%、発泡体熱伝導率0.026W/mKの外観良好な発泡体が得られた。下記、比較例7と比較し、小気泡占有面積比が増加し、発泡体熱伝導率が改善されている。

(実施例12) 水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度30kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比52%、発泡体熱伝導率0.026W/mKの外観良好な発泡体が得られた。下記、比較例8～10と比較し、小気泡占有面積比が増加し、発泡体熱伝導率が改善されている。

(実施例13) 水の圧入量を1.8重量部とし、蒸発型発泡剤である、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度42kg/m<sup>3</sup>、小気泡占有面積比48%、発泡体熱伝導率0.026W/mKの外観良好な発泡体が得られた。

(比較例5) ベントナイトを吸水性ポリマー((株)日



(9) 001-200087 (P2001-20 掲8)

本触媒製、アクアリックCAML10)に変更、1重量部添加、水の圧入量を0.5重量部とし、蒸発型発泡剤である、ジメチルエーテル4重量部、イソブタン4重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。発泡体密度 $31\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比13%、発泡体熱伝導率 $0.029\text{ W/mK}$ の外観良好な発泡体であった。

(比較例6) ベントナイトを吸水性ポリマーに変更、1重量部添加、水の圧入量を1重量部とし、蒸発型発泡剤である、ジメチルエーテル4重量部、イソブタン4重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。水の分散不良によるものと考えられる外観不良な発泡体しか得られなかった。発泡体密度 $35\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比11%、発泡体熱伝導率 $0.031\text{ W/mK}$ の発泡体であった。

(比較例7) ベントナイトを吸水性ポリマーに変更、1重量部添加、水の圧入量を1重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。水の分散不良によるものと考えられる外観不良な発泡体しか得られなかった。発泡体密度 $33\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比17%、発泡体熱伝導率 $0.030\text{ W/mK}$ の発泡体であった。

(比較例8) ベントナイトを吸水性ポリマーに変更、1重量部添加、水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。水の分散不良によるものと考えられる外観不良な発泡体しか得られなかった。発泡体密度 $34\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比18%、発泡体熱伝導率 $0.030\text{ W/mK}$ の発泡体であった。

(比較例9) ベントナイトを無水シリカ(日本アエロジル(株)製、AEROSIL)に変更、1重量部添加、水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。水の分散不良によるものと考えられる外観不良な発泡体しか得られなかった。発泡体密度 $35\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比15%、発泡体熱伝導率 $0.031\text{ W/mK}$ の発泡体であった。

(比較例10) ベントナイトをケイ酸マグネシウム(日本シリカ(株)製、ラボナイト)に変更、1重量部添加、水の圧入量を2重量部とし、蒸発型発泡剤である、塩化メチル3重量部、HCFC142b9重量部を圧入し、その他の条件は、実施例8と同様にして発泡体を得た。その結果を表2に併せて示す。セルの微細化による発泡体成形不良が生じ、表皮が平滑でない外観不良な発

泡体しか得られなかった。発泡体密度 $34\text{ kg/m}^3$ 、小気泡占有面積比18%、発泡体熱伝導率 $0.030\text{ W/mK}$ の発泡体であった。

【0045】

【表2】

如方および評価項目	実施例										比較例									
	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	10	5	6
水	(重量部)	0.5	1	2	1	2	1.8						0.5	1	1	2	2			
ジメチルエーテル	(重量部)	4	4	4				4					4	4						
イソブタン	(重量部)	4	4	4				4					4	4						
塩化メチル	(重量部)				3	3			3	3					3	3	3	3		
F142b	(重量部)				9	9	9		9	9					9	9	9	9		
ベントナイト	(重量部)	1	1	1	1	1	1						1	1	1	1				
吸水性ポリマー	(重量部)																1			
無水シリカ	(重量部)																			
ケイ酸マグネシウム	(重量部)																			
発泡体密度	( $\text{kg/m}^3$ )	31	31	31	30	30	42	31	33	34	35	34	31	35	33	34	35	34	31	35
発泡体外観		○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×
小気泡占有面積比	(%)	33	51	54	47	52	48	13	11	17	15	18	13	11	17	18	15	18	13	11
発泡体熱伝導率	( $\text{W/mK}$ )	0.028	0.027	0.027	0.026	0.026	0.026	0.029	0.031	0.030	0.031	0.030	0.029	0.031	0.030	0.030	0.031	0.030	0.031	0.030

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、環境適合性に優れた水を発泡剤として有効利用する事により、環境に影響を及ぼす発泡剤を減量しても、優れた断熱性能を有した軽量発泡体を得られる。また、大小気泡が混在する発泡体に

(10) 01-200087 (P2001-20) 8

において、小気泡の形成が良好で、小気泡の占有面積比が  
向上し、より望ましい気泡構造にできる事から、さらな

る断熱性能の改善が図れる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA24 AA32 AA78 AC32  
AD01 BA32 BA33 BA34 BA35  
BA44 BA53 BA73 BA74 BA75  
CA22 CC04X CC22X CC32X  
DA02 DA03 DA32  
4J002 BB031 BB121 BC021 CK021  
DE027 DJ006 EA018 FA091  
FD327 GL01